

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-255235

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 05-067644

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1993

(72)Inventor : SUMITA KATSUTOSHI
YOKOTA NOBUYUKI

(54) RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording medium which has high color density and extremely little irregularity in color development, by a method wherein since a coating quantity of boehmite and contents of silica in a surface layer are within a fixed value.

CONSTITUTION: In a recording medium having a porous surface layer containing silica and boehmite on a base comprised of paper, a coating quality of boehmite on the surface layer is 0.5-3g/m² and contents of silica on the surface layer is 0.1-0.4 pts.wt. on the basis of 1 pts.wt. boehmite. Then in the case where the coating quantity of the boehmite is less than 0.5g/m², a coloring matter is not fixed sufficiently, only a recorded matter having insufficient color density is obtained and in the case where the same exceeds 3g/m², in the case where, for example, recording is performed by an ink-jet printer, uneven coloring is apt to generate at a part where a quantity of ink is much. Then in the case where a compounding quantity of the silica is less than 0.2 pts.wt., absorptivity of the ink is lowered and in the case where it exceeds 0.5 pts.wt., color density at the time of recording is lowered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 23.04.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-255235

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8808-2H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-67644

(22)出願日 平成5年(1993)3月3日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 藤田 勝俊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 横田 信行

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 記録媒体

(57)【要約】

【目的】色濃度が高く、かつ、ムラのない記録物を得る。

【構成】紙からなる基材上に、シリカおよびペーマイトを含む多孔質の表面層を有する記録媒体であって、該表面層におけるペーマイトの塗工量が、 $5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ ¹、該表面層におけるペーマイト1重量部に対するシリカの含有量が、 $1 \sim 0.4$ 重量部である記録媒体。

(2)

特開平6-255235

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】紙からなる基材上に、シリカおよびペー
マイトを含む多孔質の表面層を有する記録媒体であって、
該表面層におけるペーマイトの塗工量が $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、該表面層におけるペーマイト1重層部に対するシリ
カの含有量が $0.1 \sim 0.4$ 重層部である記録媒体。

【請求項2】ペーマイトが、ゾルを乾燥させて得られる
ゲルが平均細孔半径が $50 \sim 80 \text{ \AA}$ 、細孔半径 100 \AA
以下の細孔容積が $0.3 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ であるペー
マイトゾルから得られるペーマイトである請求項1の記録
媒体。

【請求項3】シリカが、凝集粒子の平均直径が $1 \sim 50$
 μm 、平均細孔直径が $80 \sim 500 \text{ \AA}$ 、細孔容積が $0.8 \sim 2.5 \text{ cc/g}$ である請求項1または請求項2の記
録媒体。

【請求項4】シリカおよびペーマイトからなる多孔質
層と基材との中間に、多孔性シリカ層を有する請求項1
 ~ 3 いずれか1の記録媒体。

【請求項5】多孔性シリカ層が、シリカが平均粒子直径
 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径 $80 \sim 500 \text{ \AA}$ 、細孔容積
 $0.8 \sim 2.5 \text{ cc/g}$ のシリカからなる請求項4の記
録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録媒体、特にインク
ジェットプリンター用の記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式はフルカラー化
や高速化が容易なことからコンピューター、ビデオ等の
ハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつ
つある。これらの分野で必要とされる要件としては、解
像度が高いこと、色再現性がよいこと（色階調が十分確
保されること）、高速印字が可能で、保存性がよい
こと等が挙げられる。

【0003】これらを達成するためにプリンター、記録
媒体（被記録材）の両面から改良が加えられている。イン
クジェット用の記録媒体が満たすべき要件としては、
個々のインクドットの色濃度が高いこと、インクを速や
かに吸収すること、インクドットが適度に広がること、
裏面上十分な強度を有すること等が挙げられる。

【0004】従来、このような記録媒体として、紙の表
面に多孔質シリカ微粒子をポリビニルアルコール等のバ
インダーとともに塗布し、多孔質シリカ微粒子にインク
を吸収させて発色させるものが知られている。また、酸
化アルミニウムまたはその水和物を、シリカとともに紙
に塗布して得られる記録媒体（特開平1-97678号
公報参照）も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】紙の表面に多孔質シリ
カの塗工層を設けた記録媒体にあっては、記録したとき

2

の発色が必ずしも十分でなく、色濃度が不足する場合が
あった。また、酸化アルミニウムまたはその水和物の塗
工層を有する記録媒体にあっては、色濃度は十分である
が、例えばインクジェットプリンターで記録する場合
に、インクを噴出するヘッドのスキャニングの「つなぎ
ずじ」が発生する場合があった。本発明は、色濃度が高
いと同時に、発色のムラのきわめて少ない記録媒体を得
ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、紙からなる基
材上に、シリカおよびペーマイトを含む多孔質の表面層
を有する記録媒体であって、該表面層におけるペーマイト
の塗工量が $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、該表面層におけるペ
ーマイト1重層部に対するシリカの含有量が $0.1 \sim$
 0.4 重層部である記録媒体を提供するものである。

【0007】表面層に含有されるペーマイトは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$
の組成式で表されるアルミナ水和物である。ペー
マイトゾルを乾燥することによって得られるゲル状のペー
マイトを用いる場合は、高い色素の吸着性を有し、記録
したあとの色の再現性が良好であるので好ましい。特
に、結晶の一次粒子直径が $50 \sim 100 \text{ \AA}$ のペーマイト
ゾルを使用するのが好ましい。このペーマイトゾルを乾
燥させて得られるゲルは、平均細孔半径が $50 \sim 80 \text{ \AA}$
であって、細孔半径 100 \AA 以下の細孔容積が $0.3 \sim$
 1.0 cc/g 程度であるのが好ましい。

【0008】このようなペーマイトゾルは、アルミニウ
ムのアルコキシドの加水分解法により合成するのが好ま
しい。この方法によると、ペーマイトゾルの粒子形状を
制御するのが容易である。

【0009】表面層に含有されるシリカとしては、多孔
性のシリカゲルを使用するのが好ましく、凝集粒子の平
均直径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径が $80 \sim 500$
 \AA 、細孔容積が $0.8 \sim 2.5 \text{ cc/g}$ 程度のものを採
用するのが適当である。

【0010】表面層において、ペーマイトの塗工量は
 $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であることが必要である。塗工量が
 0.5 g/m^2 未満の場合は、表面層において色素を十
分に定着できないので、色濃度の不十分な記録物しか得
られないので不適当である。塗工量が 3 g/m^2 を超え
る場合は、例えばインクジェットプリンターで記録した
際に、ヘッドスキャニングによる「つなぎずじ」が発生
するなど、特にインク量の多い部分で色ムラが発生しや
すくなるので不適当である。

【0011】表面層におけるシリカとペーマイトの割合
は、ペーマイト1重層部に対してシリカが $0.2 \sim 0.5$
重層部含有されるのが好ましい。シリカの配合量が
 0.2 重層部未満の場合は、インクの吸収性が低下する
ので不適当である。シリカの配合量が 0.5 重層部を超
える場合は、記録した際の色濃度が低下するので不適当
である。

(3)

特開平6-255235

3

【0012】基材に用いられる紙としては、特に限定されず種々のものを使用することが可能である。インクジェットプリンター用の記録媒体として使用する場合に、基材にも吸収性の良好な紙を使用するのが好ましい。例えば、紙の内部にシリカのような多孔質な粒子を含むものや、表層と基材との中間に、シリカ等の多孔質層を有するものを好ましく使用することができる。

【0013】基材の表面にシリカとペーマイトの混合層を設ける手段は、特に限定されないが、シリカおよびペーマイトを、好ましくはバインダーとともに水等の溶媒に混合して、塗工液を調製し、これを基材上に塗布した後、乾燥するのが好ましい。塗工には、例えばロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターが好適に用いられる。

【0014】バインダーとしては、主としてポリビニルアルコールが用いられるが、この他カチオン変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリビニルアルコール、でんぷんやその変性物、SEBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、スチレン-マレイン酸共重合体等の有機物を、単独あるいは複数混合して用いることができる。

【0015】バインダー使用量は、ペーマイトおよびシリカの合計量に対して、5～50重量%程度を採用するのが好ましい。バインダー使用量が、5重量%未満の場合は、表層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に50重量%を超える場合は、表層の吸収性や吸着性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0016】シリカなどからなる多孔質の中間層を設ける場合にも、上記と同様な方法が採用できる。

【0017】本発明の記録媒体に記録する手段は、特に限定されないがインクジェットプリンターがもっとも好適に使用できる。用いられるインクとしては、色素として例えば直接染料、酸性染料、食品用色素等を含むものが好ましい。

【0018】

4

【作用】本発明の記録媒体は、ペーマイトの塗工量が限定されるので、表層での色素の吸着量に上限がある。したがって、ベタ塗りのようなインク量の多い記録を行った場合に、インクがある上限以上塗布された部分は、表層での色素吸着量の上限まで色素が吸着され、余分の色素は下層に拡散する。この結果、インクジェットプリンターでヘッドをスキャンしながら印刷した場合の「つなぎずじ」が非常にめだたなくなるものと思われる。

【0019】

【実施例】

実施例1

不定形シリカ粒子（平均凝集直径4 μ m、平均細孔半径240Å、細孔容積1.2cc/g）1重量部およびポリビニルアルコール0.13重量部に水を加えて固形分濃度15重量%の塗工液を得た。この塗工液を、坪量100g/m²の上質紙に、乾燥時の塗工量が8g/m²になるように塗布して基材を得た。

【0020】ペーマイトゾル（ゾルを乾燥させて得られるゲルの平均細孔半径が65Å、細孔半径100Å以下の細孔容積が1.8cc/g）1重量部（固形分）、上記不定形シリカ粒子0.2重量部、ポリビニルアルコール0.1重量部に水を加えて固形分10重量%の塗工液を得た。この塗工液を、上記基材のシリカ層の上にさらに塗布した。ペーマイトの塗工量は2g/m²であった。

【0021】このようにして得られた記録媒体に、インクジェットプリンター（キヤノン社製；CJ10）で、黒色単色のベタ塗り印刷を行った。色濃度は1.42であり、肉眼ではヘッドのスキャンによる「つなぎずじ」は認められなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の記録媒体は、高いインク吸収性を有するとともに、表層にインク中の色素を定着することが可能であるので、色濃度の高い記録が可能である。かつ、発色のムラのきわめて少ない記録媒体である。特に、インクジェットプリンター用の記録用紙に使用する場合、色ムラの少ない高い品質の記録が可能になる。

特開平6-255235

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成13年1月16日(2001. 1. 16)

【公開番号】特開平6-255235
 【公開日】平成6年9月13日(1994. 9. 13)
 【年号号数】公開特許公報6-2553
 【出願番号】特願平5-67644
 【国際特許分類第7版】

B41M 5/00
 【F1】
 B41M 5/00 B

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月1日(2000. 3. 1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】紙からなる基材上に、シリカおよびペー
 マイトを含む多孔質の表面層を有する記録媒体であって、
 該表面層におけるペーマイトの塗工量が $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、
 該表面層におけるペーマイト1重層部に対するシリ
 カの含有量が $0.2 \sim 0.5$ 重層部であり、かつシリ
 カが、凝集粒子の平均粒子直径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細
 孔直径が $80 \sim 500 \text{ \AA}$ 、細孔容積が $0.8 \sim 2.5 \text{ cc/g}$
 である記録媒体。

【請求項2】ペーマイトが、ゾルを乾燥させて得られる
 ゲルが平均細孔半径が $50 \sim 80 \text{ \AA}$ 、細孔半径 100 \AA
 以下の細孔容積が $0.3 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ であるペー
 マイトゾルから得られるペーマイトである請求項1記載の
 記録媒体。

【請求項3】シリカおよびペーマイトを含む多孔質の表
 面層と基材との間に、多孔性シリカ層を有する請求項
 1または2記載の記録媒体。

【請求項4】多孔性シリカ層が、シリカが平均粒子直径
 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径 $80 \sim 500 \text{ \AA}$ 、細孔容積
 $0.8 \sim 2.5 \text{ cc/g}$ のシリカからなる請求項3記載
 の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録媒体、特にインク
 ジェットプリンター用の記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式はフルカラー化
 や高速化が容易なことからコンピューター、ビデオ等の

ハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつ
 つある。これらの分野で必要とされる要件としては、解
 像度が高いこと、色再現性がよいこと(色階調が十分確
 保されること)、高速印字が可能なこと、保存性がよい
 こと等が挙げられる。

【0003】これらを達成するためにプリンター、記録
 媒体(被記録材)の両面から改良が加えられている。イン
 クジェット用の記録媒体が満たすべき要件としては、
 個々のインクドットの色濃度が高いこと、インクを速や
 かに吸収すること、インクドットが過度に広がること、
 実用上十分な強度を有すること等が挙げられる。

【0004】従来、このような記録媒体として、紙の表
 面に多孔質シリカ微粒子をポリビニルアルコール等のバ
 インダーとともに塗布し、多孔質シリカ微粒子にインク
 を吸収させて発色させるものが知られている。また、酸
 化アルミニウムまたはその水和物を、シリカとともに紙
 に塗布して得られる記録媒体(特開平1-97678号
 公報参照)も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】紙の表面に多孔質シリ
 カの塗工層を設けた記録媒体にあっては、記録したとき
 の発色が必ずしも十分でなく、色濃度が不足する場合が
 あった。また、酸化アルミニウムまたはその水和物の塗
 工層を有する記録媒体にあっては、色濃度は十分である
 が、例えばインクジェットプリンターで記録する場合
 に、インクを噴出するヘッドのスキャニングの「つなぎ
 すじ」が発生する場合があった。本発明は、色濃度が高
 いと同時に、発色のムラのきわめて少ない記録媒体を得
 ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、紙からなる基
 材上に、シリカおよびペーマイトを含む多孔質の表面層
 を有する記録媒体であって、該表面層におけるペー
 マイトの塗工量が $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、該表面層におけるペ
 ーマイト1重層部に対するシリカの含有量が $0.2 \sim$
 0.5 重層部であり、かつシリカが、凝集粒子の平均粒

特開平6-255235

子直径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径が $80 \sim 500 \text{\AA}$ 、細孔容積が $0.8 \sim 2.5 \text{cc/g}$ である記録媒体を提供する。

【0007】表面層に含有されるペーマイトは、 $\text{AlO}(\text{OH})$ の組成式で表されるアルミナ水和物である。ペーマイトゾルを乾燥することによって得られるゲル状のペーマイトを用いる場合は、高い色素の吸着性を有し、記録したあとの色の再現性が良好であるので好ましい。特に、一次粒子直径が $50 \sim 100 \text{\AA}$ のペーマイトゾルを使用するのが好ましい。このペーマイトゾルを乾燥させて得られるゲルは、平均細孔半径が $50 \sim 80 \text{\AA}$ であって、細孔半径 100\AA 以下の細孔容積が $0.3 \sim 1.0 \text{cc/g}$ 程度であるのが好ましい。

【0008】このようなペーマイトゾルは、アルミニウムのアルコキシドの加水分解法により合成するのが好ましい。この方法によると、ペーマイトゾルの粒子形状を制御するのが容易である。

【0009】表面層に含有されるシリカとしては、多孔性のシリカゲルを使用するのが好ましく、凝集粒子の平均粒子直径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径が $80 \sim 500 \text{\AA}$ 、細孔容積が $0.8 \sim 2.5 \text{cc/g}$ のものを採用する。

【0010】表面層において、ペーマイトの塗工量は $0.5 \sim 3 \text{g/m}^2$ であることが必要である。塗工量が 0.5g/m^2 未満の場合は、表面層において色素を十分に定着できず、色濃度の不十分な記録物しか得られないので不適当である。塗工量が 3g/m^2 を超える場合は、例えばインクジェットプリンターで記録した際に、ヘッドスキヤニングによる「つなぎずじ」が発生するなど、特にインク量の多い部分で色ムラが発生しやすくなるので不適当である。

【0011】表面層におけるシリカとペーマイトの割合は、ペーマイト1重量部に対してシリカが $0.2 \sim 0.5$ 重量部である。シリカの配合量が 0.2 重量部未満の場合は、インクの吸収性が低下するので不適当である。シリカの配合量が 0.5 重量部を超える場合は、記録した際の色濃度が低下するので不適当である。

【0012】基材に用いられる紙としては、特に限定されず種々のものを使用できる。インクジェットプリンター用の記録媒体として使用する場合には、基材にも吸収性の良好な紙を使用するのが好ましい。例えば、紙の内部にシリカのような多孔質な粒子を含むものや、表面層と基材との中間に多孔性シリカ層等の多孔質層を有するものが好ましい。

【0013】基材の表面にシリカとペーマイトの混合層を設ける手段は、特に限定されないが、シリカおよびペーマイトを、好ましくはバインダーとともに水等の溶媒に混合して、塗工液を調製し、これを基材上に塗布した後、乾燥するのが好ましい。塗工には、例えばロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッ

ドコーター、バーコーター、コンマコーターが好適に用いられる。

【0014】バインダーとしては、主としてポリビニルアルコールが用いられるが、この他カチオン変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリビニルアルコール、でんぷんやその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、スチレン-マレイン酸共重合体等の有機物を、単独でまたは複数混合して使用できる。

【0015】バインダー使用量は、ペーマイトおよびシリカの合計量に対して、 $5 \sim 50$ 重量%程度を採用するのが好ましい。バインダー使用量が、 5 重量%未満の場合は、表面層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に 50 重量%を超える場合は、表面層の吸収性や吸着性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0016】多孔性シリカ層などからなる多孔質層を中間層として設ける場合にも、上記と同様な方法が採用できる。

【0017】本発明の記録媒体に記録する手段は、特に限定されないがインクジェットプリンターがもっとも好適に使用できる。用いられるインクとしては、色素として例えば直接染料、酸性染料、食品用色素等を含むものが好ましい。

【0018】

【作用】本発明の記録媒体は、ペーマイトの塗工量が限定されるので、表面層での色素の吸着量に上限がある。したがって、ベタ塗りのようなインク量の多い記録を行った場合に、インクがある上限以上塗布された部分は、表面層での色素吸着量の上限まで色素が吸着され、余分の色素は下層に拡散する。この結果、インクジェットプリンターでヘッドをスキャンしながら印刷した場合の「つなぎずじ」が非常にめだたなくなるものと思われる。

【0019】

【実施例】実施例1

不定形シリカ粒子（凝集粒子の平均粒子直径 $4 \mu\text{m}$ 、平均細孔半径 240\AA 、細孔容積 1.2cc/g ）1重量部およびポリビニルアルコール0.13重量部に水を加えて固形分濃度15重量%の塗工液を得た。この塗工液を、坪量 100g/m^2 の上質紙に、乾燥時の塗工量が 8g/m^2 になるように塗布して基材を得た。

【0020】ペーマイトゾル（ゾルを乾燥させて得られるゲルの平均細孔半径が 65\AA 、細孔半径 100\AA 以下の細孔容積が 0.8cc/g ）1重量部（固形分）、上記不定形シリカ粒子0.2重量部、ポリビニルアルコール0.1重量部に水を加えて固形分10重量%の塗工液を得た。この塗工液を、上記基材のシリカ層の上にさらに塗布した。ペーマイトの塗工量は 2g/m^2 であった。

- 繰 2 -

特開平6-255235

【0021】とようにして得られた記録媒体に、インクジェットプリンター（キヤノン社製；CJ10）で、黒色単色のベタ塗り印刷を行った。色濃度は1.42であり、肉眼ではヘッドのスキャンによる「つなぎすじ」は認められなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の記録媒体は、高いインク吸収性を有するとともに、表面層にインク中の色素を定着できるので、色濃度の高い記録が可能である。かつ、発色のムラのきわめて少ない記録媒体である。特に、インクジェットプリンター用の記録用紙に使用する場合は、色ムラの少ない高い品質の記録が可能になる。